

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-229530

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl. B65B 55/08  
B65B 55/10

(21)Application number : 04-  
059769

(71)Applicant : FUJIMORI KOGYO  
KK  
JAPAN VILENE CO  
LTD

(22)Date of filing :

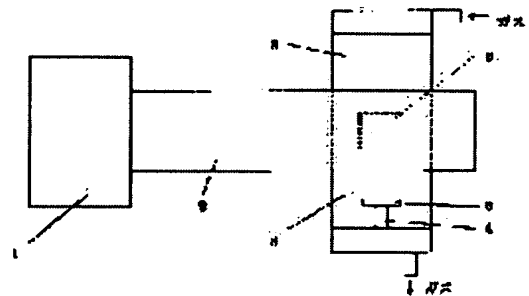
14.02.1992 (72)Inventor : SUGIYAMA KAZUO  
ISHIDA TOSHIO  
HASHIMOTO  
NOBUHIRO  
KONNO SHIGEKI  
HIROSE YASUHIRO  
KAGEYAMA  
YOSHINORI

## (54) DISINFECTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make articles such as packaging materials disinfected easily and safely without being deteriorated the quality thereof by a method wherein an energy conversion body irradiated with electromagnetic wave is brought into contact with rare gas, and the rare gas is further brought into contact with the articles to be disinfected.

**CONSTITUTION:** A microwave-generating device 1 for generating microwave as electromagnetic wave is provided, and the microwave generated therefrom is irradiated over an energy conversion body 6 through a waveguide 2. The energy conversion body 6 has a function



of releasing energy by absorbing energy of the microwave and exciting rare gas or mixed gas made of rare gas and oxygen and/or water, or mixed gas made of rare gas and hydrogen peroxide (hereinafter called rare gas or the like), and is at least one substance selected from a group comprising perovskite type composite oxide or carbon material. The rare gas or the like excited is brought in contact with articles to be disinfected including vessels, sheets, trays and others, and thereby bacilli such as coli form bacilli, salmonella typhi are killed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	24.12.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	18.09.2001
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3575809
[Date of registration]	16.07.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2001-18707
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	18.10.2001
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-229530

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 B 55/08	Z	8407-3E		
55/10	Z	8407-3E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-59769

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000224101

藤森工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号

(71)出願人 000229542

日本バイリーン株式会社

東京都千代田区外神田2丁目14番5号

(72)発明者 杉山 和夫

東京都練馬区大泉町5丁目8番2号

(72)発明者 石田 敏雄

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号

藤森工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 塩澤 寿夫

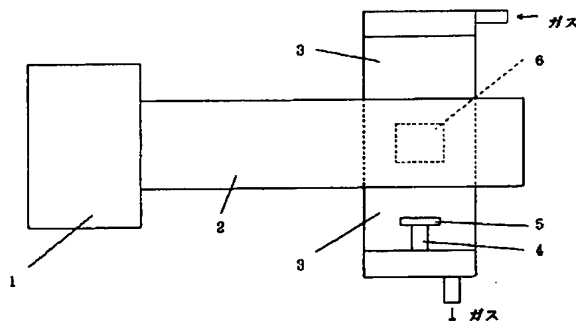
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 殺菌方法

(57)【要約】

【目的】 包装材料等の物品を安全で、容易に殺菌でき、かつ殺菌した物品を変質させることが少ない新規な殺菌方法の提供。

【構成】 マイクロ波等の電磁波を照射したエネルギー変換体、例えばペロブスカイト型複合酸化物や炭素材料、に希ガス、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスに接触させ、次いで、この希ガス又は混合ガスを被殺菌物と接触させることを特徴とする殺菌方法。被殺菌物としては、食品包装、薬品包装、容器、シート、トレイ等を例示できる。殺菌できる細菌としては、大腸菌、サルモネラ・ティフィ、枯草菌、黄色ブドウ球菌、アスベルギルス・ニガー等を例示できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電磁波を照射したエネルギー変換体に希ガスを接触させ、次いで該希ガスを被殺菌物と接触させることを特徴とする殺菌方法。

【請求項2】 電磁波を照射したエネルギー変換体に、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスを接触させ、次いで該混合ガスを被殺菌物と接触させることを特徴とする殺菌方法。

【請求項3】 エネルギー変換体がペロブスカイト型複合酸化物及び炭素材料からなる群から選ばれる少なくとも一種の物質であり、かつ電磁波がマイクロ波である請求項1又は2記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は殺菌方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、包装材料、医療材料、容器等を安全に、かつ簡便に殺菌できる殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】物品の殺菌方法としては、酸化エチレンガス等の殺菌剤を用いる方法、ガンマ線や電子線等の放射線を照射する方法、さらに低圧下におけるグロー放電を用いる方法等が知られている。

【0003】酸化エチレンガス等の殺菌剤を用いる殺菌方法は、使用する酸化エチレンガス等の殺菌剤が毒性を有することが多い。そのため、密閉系で処理しなければならず、処理装置自体が大型となる。さらに、被殺菌物に殺菌剤が残存する恐れもある。

【0004】ガンマ線や電子線等の放射線を照射する方法は、殺菌剤が残存する恐れはない。しかし、殺菌した物品の機械的強度を低下させたり、物品が樹脂である場合には、樹脂が分解等して悪臭が付着したり、変色する等の問題点がある（特公平3-73309号公報参照）。

【0005】グロー放電による殺菌方法は、グロー放電を起こすために真空中で行うことが必要である。そのため、設備、コスト、作業性、生産性等に問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、包装材料等の物品を安全で、容易に殺菌でき、かつ殺菌した物品を変質させることが少ない新規な殺菌方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、電磁波を照射したエネルギー変換体に希ガスを接触させ、次いで該希ガスを被殺菌物と接触させることを特徴とする殺菌方法に関する。

【0008】さらに本発明は、電磁波を照射したエネルギー変換体に、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスを接触さ

せ、次いで該混合ガスを被殺菌物と接触させることを特徴とする殺菌方法に関する。

【0009】以下本発明について詳細に説明する。本発明の方法においては、まず、電磁波を照射したエネルギー変換体に希ガス、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスを接触させる。

【0010】本発明において、エネルギー変換体とは、電磁波のエネルギーを吸収した後、エネルギーを放出し、希ガス、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスを励起するものである。そのためエネルギー変換体には、結晶格子に欠陥があり、エネルギーを吸収し放出しやすいものが好適に使用できる。エネルギー変換体としては、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物などのセラミックスや炭素材料を例示することができる。

【0011】エネルギー変換体のより具体的な例としては、一般式が、 $MO \cdot Fe_2O_3$ 、( $M = Ba^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ )で表されるフェライト類、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $BeO$ 等の少なくとも1種を含む酸化物、YBC（イットリウム、バリウム、銅）酸化物のような超伝導物質等を挙げることができる。

【0012】さらに、AサイトとBサイトとの組み合わせが1価と5価、2価と4価、3価と3価或いはどちらかが6価であり、一般式が $ABO_3$ 、( $A = Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Ag^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Th^{4+}$ 、 $B = Mo^{6+}$ 、 $W^{6+}$ 、 $Re^{6+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Cr^{4+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Hf^{4+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $Mo^{4+}$ 、 $Fe^{4+}$ 、 $Ru^{4+}$ 、 $Ir^{4+}$ 、 $Pt^{4+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Ni^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ )で表されるペロブスカイト型複合酸化物もエネルギー変換体として使用できる。

【0013】中でもペロブスカイト型複合酸化物は、エネルギーを放出し、プラズマを発生しやすいため、特に好適に使用できる。ペロブスカイト型複合酸化物としては、Aサイトがランタンである、 $LaCoO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $LaFeO_3$ 、 $LaNiO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、等や、Aサイトがストロンチウムである、 $SrMoO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、さらにAサイトがイットリウムである、 $YNiO_3$ 、等が好ましい。また、Aサイト、Bサイトを構成する金属イオンの一部を異なる原子価の金属イオンで置換したペロブスカイト型複合酸化物は、結晶格子に欠陥を持ち、エネルギーを放出してプラズマを発生しやすいため、エネルギー変換体としてより好適に使用できる。

【0014】また、炭素材料は層構造をもつため層間で振動したり、層構造の欠陥により層間でひずみが生じ、エネルギーを放出しやすいと考えられ、エネルギー交換体として使用できる。炭素材料としてはガスカーボン、スス、木炭、獣炭、コークスなどの無定形炭素や、炭素原子を含む物質や無定形炭素を黒鉛化して得られるグラファイトなどを例示することができる。また、炭素材料表面を鉄、ニッケル、クロム、タングステン、ステンレス合金、窒化チタンなどの高融点をもつ化合物により表面を被覆しておけば、炭素材料の損失がないため、より好ましい使用態様である。なお、上記エネルギー交換体は、1種類のみではなく、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0015】上記エネルギー交換体は、ハニカム状に成型したものや、多孔性の織物、編物、不織布、フェルトなどの支持体に担持させることができる。特に支持体を用いると、希ガス等が支持体を通過する際に、エネルギー交換体からエネルギーを受け取って、希ガス等の励起が起りやすいので好ましい。また、このような支持体を使用すると、エネルギー交換体の反対側でプラズマが発生するため、エネルギー交換体への電磁波の照射を妨害することなく、被殺菌物を連続的に処理することが可能となる。

【0016】炭素材料も多孔性の織物、編物、不織布、フェルトなどを保持体として保持させたり、ハニカム状、炭素材料を使用して多孔性の織物、編物、不織布、フェルトに加工することができる。このように空隙を有する炭素材料を用いると、希ガス等が炭素材料の空隙を通過する際に、炭素材料からエネルギーを受け取って、希ガス等の励起が起りやすいので好ましい。また、空隙を有する炭素材料を使用すると、希ガス等の流路において炭素材料の反対側でプラズマが発生するため、炭素材料への電磁波の照射を妨害することなく、基材を連続的に処理することが可能となる。

【0017】本発明で用いる電磁波は、エネルギー交換体にエネルギーを与え、エネルギー交換体からエネルギーを放出させるものであればよい。そのような電磁波としては、周波数が数キロヘルツ(KHz)～数百ギガヘルツ(GHz)の電磁波が使用できる。中でも周波数が1～数十ギガヘルツ(GHz)のマイクロ波はエネルギー交換体がエネルギーを放出するのに十分なエネルギーを持つために、特に好適に使用できる。

【0018】希ガス、希ガスと水及び／又は酸素の混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスは、エネルギー交換体から放出されるエネルギーにより励起され、プラズマを発生する。希ガスとしては、アルゴン、ヘリウム、ネオンなどを例示できる。中でも、アルゴンはプラズマになりやすく、コスト的に優れているので好ましい。また、ヘリウムはプラズマ状態が連続的になりやすいという観点から好ましい。特に、アルゴンは、ヘ

リウムよりも比重が空気により近く、大気圧下での取扱が容易であるため、より好適に使用することができる。

【0019】混合ガス中の酸素及び／又は水の量、及び過酸化水素の量は、必要に応じて適宜変更できる。但し、安定なプラズマを得るという観点から、混合ガス中の酸素及び／又は水の量、及び過酸化水素の量は、0.1～10%にするのが好ましく、より好ましくは、1～5%である。

【0020】希ガス、希ガスと酸素及び／又は水との混合ガス、若しくは希ガスと過酸化水素との混合ガスとエネルギー交換体との接触は、希ガス又は混合ガスの少なくとも一部がプラズマ状態になる程度に行うことが適当である。そのため、ガスの流量、電磁波の照射量、エネルギー交換体の量、形状等は、希ガス又は混合ガスの少なくとも一部がプラズマ状態になるように適宜決めることができる。又、ガス圧は、通常は大気圧付近であることが、操作が容易であることから好ましい。但し、必要により、減圧下、又は加圧下で操作することも可能である。

【0021】次いで、希ガス又は混合ガスは被殺菌物と接触させる。接触方法に特に制限はない。但し、固定した被殺菌物にプラズマ状態のガス流を接触させるか、又はプラズマ状態のガスを充填した容器に被殺菌物を導入することもできる。

【0022】被殺菌物には特に限定はないが、例えば、各種のプラスチック単体、またはこれらのプラスチックを複数積層、あるいはこれらのプラスチックと金属箔とを積層した積層材料からなる物品を挙げることができる。また、これら物品の形態は、食品用又は薬品用包装のシートまたはロール、若しくは容器トレイ、ボトル等であることができる。さらに、被殺菌物としては、天然繊維または合成樹脂繊維からなる織物または不織布、及び紙または上記繊維よりなる衣服類などを例示することができる。

【0023】被殺菌物が包装材料である場合には、その形態は、例えば、袋、自立袋、成形容器、成形シート、ボトル等であることができる。本発明の方法は、食品、薬品等の無菌を要求する、例えばアセブチック用分野、及び衛生的に無菌を要求する分野へと応用範囲は広い。

【0024】さらに、本発明の方法を用いて被殺菌物を殺菌する場合、被殺菌物を殺菌処理するチャンパー内にエネルギー交換体と接触させた希ガス又は混合ガスを導入し、チャンパー内を陽圧にすることにより、チャンパー内の無菌状態を維持することもできる。

【0025】殺菌できる細菌にも特に限定はない。本発明の方法によれば、例えば、大腸菌(E. coli)、サルモネラ・ティフィ(Sal. typhi)、枯草菌(B. subtilis)、黄色ブドウ球菌(Staphylococcus aureus)、アスペルギルス・ニガー(Asp. niger)等の菌を殺菌すること

とができる。

【0026】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに説明する。  
図1に示す装置を用いて、大気圧下で、本発明の殺菌方法を実施した。電磁波としてマイクロ波を用い、エネルギー変換体としてペロブスカイト型複合酸化物( $\text{LaCoO}_3$ ) 1gを用いた。図中、1はマイクロ波発生装置、2は導波路、3は石英管、4はサンプル台、5はテストピース、6はペロブスカイト型複合酸化物をそれぞれ示す。実験条件(マイクロ波の出力、ガスの種類及び流量、エネルギー変換体と被殺菌物との間の距離、処理時間)を表1に示す。

【0027】被殺菌物であるテストピースは、以下のよう  
に調製した。10mm幅に切断し、滅菌処理したアルミ箔片にバチルス・スプチリス(*Bacillus subtilis*)の芽胞子(endospore)を1ピ

ース当たり $10^6$ 個になるように付着させた。この芽胞子付着部分が図1に示すグロー放電管内のサンプル台に乗る大きさに切断してテストピースとした。

【0028】評価方法(残存孢子数検査)

殺菌試験に供したテストピースを、滅菌した0.2%トウイーン(Tween)80生理食塩水10mlに1時間浸漬後攪拌して、残存孢子を抽出した。得られた残存孢子抽出液を、標準寒天培地を用いて、35℃で48時間培養した。培養後、出現したコロニー数から1ピース当たりの残存孢子を算出した。結果を表1に示す。尚、表1中、コントロールの残存孢子数は $4.2 \times 10^6$ (孢子数/ピース)であり、滅菌数は、 $-\log$ (処理品の孢子数/コントロールの孢子数)として表した。

【0029】

【表1】

## グロー放電による殺菌効果確認テスト

テスト No.	設 定 条 件				評 価 結 果	
	出力	ガス流量 (ml/分)	距離 (mm)	処理時間 (分)	残存孢子数 孢子数/ピース	滅菌数
1	40W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...11.5)	7.5	10	陰性	(>6)
2	30W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...11.5)	7.5	10	陰性	(>6)
3	30W	Ar...300	7.5	10	$1.3 \times 10^4$	2.51
4	30W	Ar...300	7.5	5	$7.8 \times 10^3$	2.73
5	50W	Ar...300	7.5	10	陽性 (<10孢子数/ピース)	>5
6	50W	Ar...300	7.5	5	陰性	(>6)
7	155W	Ar...300	7.5	10	陰性	(>6)
8	30W	Ar...300	15	10	$2.1 \times 10^4$	2.30
9	30W	Ar...300	15	5	$4.1 \times 10^4$	2.01
10	30W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...12)	15	10	$6.1 \times 10^4$	1.84
11	40W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...12)	15	5	$1.1 \times 10^4$	2.58
12	30W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...12)	15	1	$1.3 \times 10^5$	1.51
13	110W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...12)	15	10	$2.8 \times 10^2$	4.18
14	120W	Ar + O <sub>2</sub> ...300 (内O <sub>2</sub> ...12)	15	5	$2.7 \times 10^3$	3.19
15	120W	Ar...300	15	10	陰性	>6
16	120W	Ar...300	15	5	$4.7 \times 10^3$	2.95
17	30W	Ar...300	40	10	$1.3 \times 10^5$	1.51
18	30W	Ar...300	40	10	$5.0 \times 10^4$	1.92
19	30W	Ar + H <sub>2</sub> O...300cc	30	10	$2.1 \times 10^5$	1.30
20	95W	Ar + H <sub>2</sub> O...300cc	30	10	$1.3 \times 10^4$	2.51

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、包装材料、医療材料、容器等を安全に、簡便に殺菌でき、殺菌した物品を変質させることが少ない、殺菌方法を提供できる。

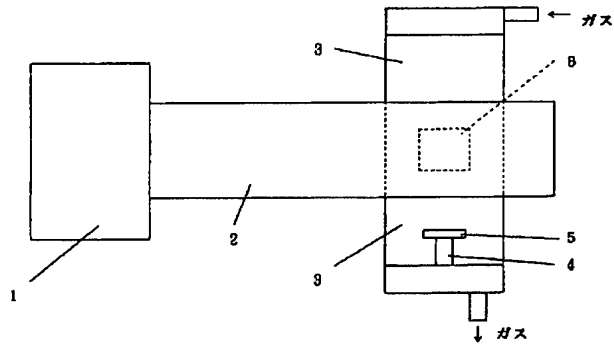
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いた殺菌装置の説明図である。

40 【符号の説明】

- 1・・・マイクロ波発生装置
- 2・・・導波路
- 3・・・石英管
- 4・・・サンプル台
- 5・・・テストピース
- 6・・・ペロブスカイト型複合酸化物

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 信宏  
 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号  
 藤森工業株式会社内

(72)発明者 今野 茂樹  
 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号  
 藤森工業株式会社内

(72)発明者 広瀬 保広  
 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日  
 本バイリーン株式会社東京研究所内

(72)発明者 景山 佳紀  
 茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日  
 本バイリーン株式会社東京研究所内